



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 16 540 A 1**

⑤① Int. Cl. 5:
F 26 B 3/34
B 29 B 13/06

⑳ Aktenzeichen: P 43 16 540.0
㉑ Anmeldetag: 18. 5. 93
㉒ Offenlegungstag: 24. 11. 94

DE 43 16 540 A 1

㉗ Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉘ Erfinder:
Jansen, Rolf-Michael, Dr., 65799 Kelkheim, DE;
Kessler, Birgit, 60529 Frankfurt am Main, DE;
Wonner, Johann, Dr., 60386 Frankfurt, DE;
Zimmermann, Andreas, Dr., 64347 Griesheim, DE

㉙ Verfahren zur unterkritischen Trocknung von Aerogelen

㉚ Verfahren zur Herstellung von Aerogelen durch unterkritische Trocknung von anorganischen und organischen Hydrogelen und Lyogelen zu Aerogelen, wobei dielektrische Trocknungsverfahren angewendet werden.

DE 43 16 540 A 1

BAD ORIGINAL



Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09 94 408 047/110

4/32

Beschreibung

Im allgemeinen sind Aerogele hochporöse Materialien aus Silizium- oder Metalloxid, die sich durch besonders niedrige Dichten von 20 bis 300 kg/m³ bei extrem hohen inneren Oberflächen von über 1000 m²/g auszeichnen. Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich Aerogele in hervorragender Weise als Wärme- und Schalldämmstoffe, als Katalysatorträger und als Adsorbentien.

Die Herstellung von Aerogelen kann nach dem Stand der Technik auf zwei verschiedenen Wegen über einen Sol-Gel-Prozeß mit anschließender überkritischer Trocknung erfolgen.

Beim sogenannten Kistler-Verfahren (S. S. Kistler, J. Phys. Chem. 36 (1932), S. 52 bis 64) wird Wasserglas als Ausgangsstoff verwendet. Durch Ansäuern von Wasserglas mit HCl oder H₂SO₄ wird ein Silica-Hydrogel erzeugt, das anschließend durch Auswaschen mit Wasser von Alkalimetallionen befreit wird. Im Hydrogel enthaltenes Wasser wird danach in einem Schritt gegen 95%igen Alkohol (Ethanol, Methanol) vollständig ausgetauscht. Anschließend erfolgt die überkritische Trocknung des entstandenen Alkogel im Autoklaven.

Da die Trocknung von Alkogelen hohe Temperaturen und hohe Drücke erfordert, wurde ein Trocknungsverfahren aus CO₂ entwickelt [EP 171 722], wobei vor der überkritischen Trocknung das organische Lösungsmittel gegen CO₂ ausgetauscht wird. Die überkritische Trocknung aus CO₂ erfolgt bei wesentlich geringeren Temperaturen (Tk = 31,1°C, Pk = 73,9 bar).

Das zweite Verfahren zur Herstellung von Aerogelen nach dem Stand der Technik geht direkt von Alkogelen aus [DE 18 11 353, US 3672 833]. Zur Erzeugung von SiO₂-Aerogelen werden Tetramethoxysilan in Methanol bzw. in Ethanol mit einer genau dosierten Menge Wasser und Katalysator versetzt. Bei der Hydrolyse bildet sich unter Alkohol-Abspaltung Kieselsäure, die wiederum unter H₂O-Abspaltung ein SiO₂-Gel ausbildet (Sol/Gel-Prozeß). Das so entstandene Alkogel wird überkritisch im Autoklaven getrocknet. Nach diesem Verfahren lassen sich auch organische Aerogele aus Melaminformaldehydharzen und Resorzinformaldehydharzen herstellen [US 50 86 085, US 50 81 163, US 49 97 804, US 48 73 218].

Die Nachteile überkritischer Trocknungsverfahren sind die Temperatur- und Druckbedingungen sowie eine diskontinuierliche Betriebsweise. Bei der Trocknung von wasserhaltigen Gelen sind Temperaturen von mindestens 370°C und Drücke von 220 bar erforderlich. Bei der Trocknung von methanolhaltigen Gelen sind Temperaturen von mindestens 240°C und Drücken von mindestens 81 bar erforderlich. Selbst bei einem Austausch des organischen Lösungsmittels gegen CO₂ und dessen Trocknung erfolgt bei Drücken von mindestens 74 bar und Temperaturen von mindestens 31°C. Die Nachteile der überkritischen Trocknung bei Normaldruck und der Wärmezufuhr durch Kontakt bzw. durch Konvektion bestehen darin, daß die entstehenden Kapillarkräfte zum Gelkollaps führen. Diese Gefahr besteht besonders bei Hydrogelen oder Lyogelen mit niedrigem Feststoffgehalt.

Bei der überkritischen Trocknungstechnik wird das zu trocknende Gel solchen Temperatur- und Druckbedingungen unterworfen, daß der kritische Punkt des verwendeten Lösungsmittels mindestens erreicht wird. Bei der unterkritischen Trocknungstechnik wird das zu trocknende Gel Temperatur- und Druckbedingungen

unterworfen, welche unterhalb des kritischen Punktes des verwendeten Lösungsmittels liegen, vorzugsweise bei Normaldruck.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war ein schonendes Trocknungsverfahren zur Gewinnung von Aerogelen aus Hydrogelen (Gele, die in Wasser vorliegen) oder Lyogelen (Gele, die in einem organischen Lösungsmittel vorliegen) bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Trocknungsverfahren nicht aufweist und technisch gut durchführbar ist.

Es wurde gefunden, daß man Aerogele durch Trocknung anorganischer und organischer Hydrogele oder Lyogele unter Erhalt ihrer Struktur gewinnt, indem das Hydrogel oder Lyogel durch dielektrische Trocknungsverfahren getrocknet wird. Dielektrische Trocknungsverfahren sind Trocknungsverfahren, bei denen Energiezufuhr durch elektromagnetische Wellen z. B. Mikrowellentrocknung, Hochfrequenztrocknen bzw. Strahlung erfolgt. Bei der Hochfrequenztrocknung mit Radiowellen werden Frequenzen zwischen 1 MHz und 1000 MHz eingesetzt, bei der Mikrowellentrocknung wird mit Frequenzen zwischen 10³ MHz und 10⁶ MHz gearbeitet. Bei der Trocknung müssen die Auswahl des verwendeten Gels, des Lösungsmittels und die Probengeometrie genau auf die eingetragene Energie abgestimmt werden, damit sich ein Gleichgewicht zwischen den Kapillarkräften und den im Inneren des Gels verdampfenden Lösungsmittel einstellen kann. Dies kann z. B. durch Zeittaktung oder Variation der Mikrowellenleistung geschehen. Durch dieses Trocknungsverfahren läßt sich ein Schrumpf und eine Ribildung in dem Aerogel weitgehend vermeiden oder entscheidend reduzieren.

Hydrogele bzw. Lyogele werden nach bekannten Verfahren (Jeffrey Brinker, George W. Scherer, Sol/Gel Science: The physics and chemistry of sol/gel processing, academic press Ltd., London, 1990; USP 5 081 163; USP 4 873 218; USP 4 997 804) gewonnen. Als Ausgangsstoffe werden Siliziumverbindungen, Melaminformaldehydverbindungen, Resorzinharze, Phenolharze, Aminoplaste, Harnstoffformaldehydharze sowie Compositmaterialien, bestehend aus einem der oben beschriebenen Gele in Verbindung mit einem technischen Kunststoff, z. B. Polystyrol, verwendet.

Die Gele können in beliebiger räumlicher Form vorliegen, z. B. in unregelmäßigen Stücken, Quadern, Kugeln, Würfeln, Platten und sphärischen Partikeln vorzugsweise in Granulaten, Laminaten und Formteilen. Der Feststoffgehalt beträgt 1 Gew.-% bis 40 Gew.-%. Laminat und Formteile haben eine Dicke von 0,001 bis 0,2 m, vorzugsweise 0,001 bis 0,1 m, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,05 m. Granulate haben einen mittleren Durchmesser von 0,1 bis 25 mm.

Die zu trocknenden Gele können in verschiedenen technischen Lösungsmittel vorliegen, wie z. B. Wasser; Alkohole von C₁ bis C₆, vorzugsweise C₁ bis C₄, besonders bevorzugt Methanol, Ethanol, Isopropanol, Isobutanol; Ether, bevorzugt Diisopropylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ketone, bevorzugt Aceton, Cyclohexanon, und Ester, bevorzugt Essigsäureethylester und Essigsäurebutylester, sowie schwach polare Lösungsmittel, wie Methylenchlorid oder Chloroform. Die Verwendung von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen von C₁ bis C₁₀, vorzugsweise Toluol; Fluorchlorkohlenwasserstoffen und Fluoralkanen als Beispiel für unpolare Lösungsmittel ist ebenfalls durchführbar.

Die Oberflächenspannung der eingesetzten Lösungsmittel kann durch Zusatz von ionischen und nichtioni-



schen Tensiden von 0,1 Vol-% bis 10 Vol-% gezielt vermindert werden und damit die Dissipation der elektromagnetischen Energie erhöht werden.

Die dielektrische Trocknung läßt sich im kontinuierlichen wie auch im diskontinuierlichen Betrieb, unter Verwendung verschiedener Frequenzen, ausführen. Die eingesetzten Frequenzen liegen im Bereich der Hochfrequenz von 1 bis 1000 MHz und im Bereich der Mikrowelle von 1000 bis 1 000 000 MHz. Besonders bevorzugt sind die, von I.C.C. (International Communication Commission, reservierten Frequenzbereiche für industrielle, wissenschaftliche und medizinische Anwendungen (I.S.M.). Die freigegebenen Frequenzen sind im Hochfrequenzbereich 13,56 MHz, 27,12 MHz und 40,68 MHz, sowie im Mikrowellenbereich 434 MHz, 915 MHz, 2450 MHz, 5800 MHz und 22125 MHz.

ze sowie Compositematerialien hergestellt werden.

Beispiel I

Herstellung eines Melamin-Formaldehydharzes aus dem Handelsprodukt "Madurit MW 167"

Eine 10%ige wäßrige Lösung des Vorkondensats "Madurit MW 167" wird durch Zugabe von 50%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 3,0 eingestellt. 1 l der eingestellten Lösung werden abgenommen und mit 76,8 g Nonylphenolpolyglykolether (Arcopal) versetzt. Anschließend wird die Lösung filtriert und in flache Gefäße eingefüllt und luftdicht verschlossen. Die Proben werden zur Gelbildung 7 Tage lang bei 85°C aufbewahrt. Danach werden die Proben aus der Form herausgenommen, mit 0,1%iger Natronlauge und anschließend Wasser neutralisiert und gewaschen.

Zur unterkritischen Mikrowellentrocknung wird die Probe in einen Mikrowellenofen eingebracht. Die Frequenz der Mikrowelle beträgt 2450 ± 25 MHz. Die eingebrachte Energie beträgt 0,1 kW pro 100 g Gel. Nach der Trocknung wird eine nur geringe Dichte von $0,3 \text{ g/cm}^3$ gemessen. Zu Vergleichsmessungen werden zwei Proben untersucht, die an Luft oder unter überkritischen Bedingungen mit CO_2 getrocknet werden. Die Dichte der nach 4 Tagen an Luft unter Raumtemperatur getrockneten Probe beträgt $0,7 \text{ g/cm}^3$. Die zweite Vergleichsprobe wird nach einem Lösungsmittelaustausch zu Aceton unter überkritischen Bedingungen bei 31°C und 70 bar getrocknet. Die Dichte dieser Probe beträgt $0,2 \text{ g/cm}^3$.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aerogelen durch unterkritische Trocknung von anorganischen und organischen Hydrogelen und Lyogelen zu Aerogelen, dadurch gekennzeichnet, daß dielektrische Trocknungsverfahren angewendet werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man für die dielektrische Trocknung, Mikrowellentrocknung oder Hochfrequenz Trocknung verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Hydrogele in Form von Granulaten, Laminaten und Formteilen getrocknet werden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Hydrogele oder Lyogege verwendet, die aus Siliziumverbindungen, Melaminformaldehydverbindungen, Resorzinharze, Phenolharze, Aminoplasie, Harnstoffformaldehydhar-



- Leerseite -